



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 103 24 440 A1 2004.12.16

(12)

## Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: 103 24 440.9  
(22) Anmeldetag: 28.05.2003  
(43) Offenlegungstag: 16.12.2004

(51) Int Cl.<sup>7</sup>: C03B 19/06

(71) Anmelder:  
Wacker-Chemie GmbH, 81737 München, DE

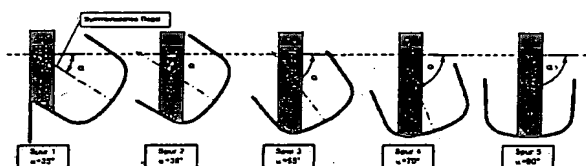
(74) Vertreter:  
Franke, E., Dr., 81737 München

(72) Erfinder:  
Schwertfeger, Fritz, Dipl.-Chem. Dr., 84489  
Burghausen, DE; Günster, Jens, Dipl.-Phys. Dr.,  
38678 Clausthal-Zellerfeld, DE; Engler, Sven,  
Dipl.-Ing., 38678 Clausthal-Zellerfeld, DE;  
Heinrich, Jürgen Georg, Prof. Dipl.-Ing. Dr., 38678  
Clausthal-Zellerfeld, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung eines innenseitig verglasten SiO<sub>2</sub>-Tiegels

(57) Zusammenfassung: Verfahren zur Herstellung eines rissfreien innenverglasten SiO<sub>2</sub>-Tiegels, bei dem ein amorpher offenporiger SiO<sub>2</sub>-Grünkörpertiegel mittels eines Brennflecks eines CO<sub>2</sub> Laserstrahls gesintert wird, dadurch gekennzeichnet, dass der Brennfleck sich während des gesamten Sinterns relativ zum Tiegel bewegt, wobei das Sintern am oberen Innenrand des SiO<sub>2</sub>-Grünkörpertiegels mittels eines punktförmigen Brennflecks beginnt und sich unter Erweiterung des punktförmigen Brennflecks bis zur gewünschten Brennfleckgröße fortsetzt, wobei der Brennfleck den oberen Innenrand des SiO<sub>2</sub>-Grünkörpertiegels so lange überstreicht, bis der obere Innenrand vollständig verglast ist und der Brennfleck sich anschließend in den SiO<sub>2</sub>-Grünkörpertiegel hinein bewegt.



**Beschreibung****Stand der Technik**

**[0001]** Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines innenseitig verglasten  $\text{SiO}_2$ -Tiegels. Poröse, amorphe  $\text{SiO}_2$ -Formkörper werden auf vielen technischen Gebieten benutzt. Als Beispiele seien Filtermaterialien, Wärmedämmmaterialien oder Hitzeschilder genannt. Ferner können aus amorphen, offenporigen  $\text{SiO}_2$ -Formkörpern mittels Sinterung und/oder Schmelzen Quarzgüter aller Art hergestellt werden. Hochreine offenporige  $\text{SiO}_2$ -Formkörper können dabei z. B. als „preform“ für Glasfasern oder Lichtleitfasern dienen. Darüber hinaus können auf diesem Wege auch Tiegel für das Ziehen von Einkristallen, insbesondere von Siliziumeinkristallen, hergestellt werden. Sollen die herzustellenden Quarzgüter eine extrem hohe Reinheit bezüglich jeglicher Art von Fremdatomen aufweisen, so führt der Einsatz von heißen Gasen oder heißen Kontaktflächen zu einer unerwünschten Kontamination mit Fremdatomen des zu sinternden und/oder zu schmelzenden Quarzgutes.

**[0002]** Eine Reduzierung oder Vermeidung der Kontamination mit Fremdatomen ist daher prinzipiell nur durch eine nichtthermische kontaktlose Erwärmung mittels Strahlung möglich. Aus der Patentanmeldung DE 10158521 vom 29. Nov. 2001 des gleichen Anmelders ist ein Verfahren bekannt, bei dem ein amorpher offenporiger  $\text{SiO}_2$ -Grünkörper durch ein kontaktloses Erwärmen mittels eines  $\text{CO}_2$  Lasers in Teilbereichen oder vollständig gesintert oder verglast wird und dabei eine Kontamination mit Fremdatomen vermieden wird. Da bei diesem Prozeß unter Normaldruck gearbeitet wird, kann es bei der Sinterung bzw. Verglasung zur Bildung von Gasblasen in den verglasten Bereichen kommen.

**[0003]** In der Patentanmeldung DE 10260320 vom 20. Dez. 2002 wird dies Problem dadurch gelöst, dass der amorphe offenporige  $\text{SiO}_2$ -Grünkörper durch ein kontaktloses Erwärmen mittels eines  $\text{CO}_2$  Lasers in Teilbereichen oder vollständig gesintert bzw. verglast wird und dabei ein Unterdruck unter 1000 mbar eingesetzt wird.

**[0004]** Die heute kommerziell eingesetzten Tiegel für das Ziehen von Siliziumeinkristallen nach dem Czochalski Verfahren weisen Durchmesser von 14 bis 36 Zoll auf. Der Brennfleckdurchmesser des  $\text{CO}_2$  Laserstrahls in den beschriebenen Verfahren weist aber eine wesentlich geringere Größe auf. Daraus folgt, das bei der innenseitigen Verglasung nicht die gesamte innere Fläche des Tiegels gleichzeitig bis zur Verglasung aufgeheizt werden kann. Statt dessen ist ein Abrastern, d.h. ein kontinuierliches, flächendeckendes Verfahren des Laserbrennflecks auf der Innenseite des Tiegels nötig. Dabei liegen verfahren-

bedingt heiße und kältere Tiegelbereiche direkt nebeneinander. Dies führt sehr häufig zur Rißbildung.

**Aufgabenstellung**

**[0005]** Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein Verfahren zur Herstellung eines innenverglasten  $\text{SiO}_2$ -Tiegels bereit zu stellen, bei dem ein amorpher offenporiger  $\text{SiO}_2$ -Grünkörpertiegel mittels eines Brennflecks eines  $\text{CO}_2$  Laserstrahls gesintert wird, welches eine Rißbildung im Tiegel vermeidet.

**[0006]** Die Aufgabe wird dadurch gelöst, dass der Brennfleck sich während des gesamten Sinterns relativ zum Tiegel bewegt, wobei das Sintern am oberen Innenrand des  $\text{SiO}_2$ -Grünkörpertiegels mittels eines punktförmigen Brennflecks beginnt und sich unter Erweiterung des punktförmigen Brennflecks bis zum gewünschten Brennfleckgröße fortsetzt, wobei der Brennfleck den oberen Innenrand des  $\text{SiO}_2$ -Grünkörpertiegels solange überstreicht, bis der obere Innenrand vollständig verglast ist und der Brennfleck sich anschließend in den  $\text{SiO}_2$ -Grünkörpertiegel hineinbewegt.

**[0007]** Eine statische Kante zwischen geschmolzen und ungeschmolzen Tiegelmateriale führt häufig zu einer Rißbildung im Tiegel. Eine statische Kante bildet sich, wenn der  $\text{SiO}_2$ -Grünkörpertiegel beim Sintern nicht bewegt wird. Diese Gefahr ist insbesondere auch zu Beginn des Sinterprozesses gegeben. Durch ein kontinuierliches Vergrößern des Brennflecks zu Beginn des Sinterns sowie eine ständige Relativbewegung zwischen Tiegel und Brennfleck wird im erfindungsgemäßen Verfahren vermieden, dass sich eine statische Kante zwischen geschmolzen und ungeschmolzen Tiegelmateriale bildet.

**[0008]** Da die Innenfläche des  $\text{SiO}_2$ -Grünkörpertiegels größer ist als die Fläche des Laserbrennflecks auf dem Tiegel, ist ein Abrastern, d.h. ein kontinuierliches, flächendeckendes Abfahren der Innenseite des Tiegels durch den Laserbrennfleck nötig. Erfindungswesentlich ist hierbei die gleichzeitige Bildung einer geschlossenen rissfreien Oberfläche durch Verglasen des Grünkörpers und eine Festigkeitserhöhung durch Ansintern des Scherbens ohne den Formkörper zu Verunreinigen oder in seiner ursprünglichen Geometrie zu verändern.

**[0009]** Die Laserstrahlleistung liegt dabei vorzugsweise zwischen 3kW und 20 kW, bevorzugt zwischen 10 kW und 20 kW. Der Brennfleckgröße liegt vorzugsweise zwischen 2 cm und 20cm, bevorzugt zwischen 8 cm und 20 cm.

**[0010]** Die Bestrahlung erfolgt vorzugsweise mit einer Strahlungsleistungsdichte von 50 W bis 500 W pro Quadratzentimeter, besonders bevorzugt von

100 bis 200 W/cm<sup>2</sup> und ganz besonders bevorzugt von 130 bis 180 W/cm<sup>2</sup>. Die Leistung pro cm<sup>2</sup> muss zumindest so groß sein, dass eine Sinterung erfolgt. Der Brennfleck ist vorzugsweise rund, kann aber prinzipiell eine beliebige Form haben.

[0011] Der SiO<sub>2</sub>-Grünkörpertiegel wird flächendeckend bestrahlt, wobei ihn beispielsweise ein Roboter kontinuierlich bewegt. Die Bewegung des Roboters bestimmt den Verfahrensweg des Brennflecks auf dem Tiegel. Der Verfahrensweg lässt sich beispielsweise folgendermaßen beschreiben, wobei die genannten Werte vorzugsweise für ein CO<sub>2</sub> Lasersystem mit einer Ausgangsleistung zwischen 3 kW und 20 kW und einem Brennfleckdurchmesser der mittels einer Teleskopoptik variabel zwischen 2 cm und 20 cm einstellbar ist, gelten.

[0012] Ein rotierender Tiegel (Winkelgeschwindigkeit 0,1°/s bis 0,7°/s) der nicht vom Laserstrahl tangiert wird, wird derart in den Laserstrahl gefahren, dass beginnend mit einem punktförmigen Strahl am Rand der Tiegellinnenseite innerhalb mindestens einer viertel Umdrehung die gewünschte Brennweite erreicht ist. Soll auch ein Teil oder der ganze obere Rand der Tiegelfwand verglast werden, ist es notwendig, dass ein kleiner Teil des Brennfleckdurchmessers auf diesen fällt. Der prozentuale Anteil ist sowohl von der Brennfleckgröße als auch von der Dicke der Tiegelfwand und dem gewünschten zu verglassenden Bereich abhängig.

[0013] Die Aufweitung des Laserstrahls auf seine gewünschte Brennfleckgröße erfolgt vorzugsweise innerhalb einer Viertel bis einer ganzen Umdrehung des Grünkörpertiegels. Besonders bevorzugt innerhalb einer Viertel bis einer halben Umdrehung des Grünkörpertiegels, ganz besonders bevorzugt innerhalb einer viertel Umdrehung des Grünkörpertiegels.

[0014] Anschließend wird der Tiegel mit gleichbleibendem Abstand des Laserbrennflecks zum oberen Tiegelfrand so lange mit einer Winkelgeschwindigkeit zwischen 0,1°/s bis 0,7°/s gedreht, bis eine komplette Drehung (360°) erfolgt ist. Anschließend wird vorzugsweise in Form einer Schraube der Rest der Innenfläche, vom Tiegelfrand kommend, zum Mittelpunkt des Tiegelbodens hin flächendeckend abgefahren. Vorzugsweise wird der Brennfleck dabei kontinuierlich in den SiO<sub>2</sub>-Grünkörpertiegel derart hineinbewegt, dass die Sinterung unmittelbar an den bereits gesinterten Teil des Tiegels anschließend erfolgt. Rotationsgeschwindigkeit und Bewegung in einer Ebene, in der die Symmetrieachse des Tiegels liegt, werden hierbei so beschleunigt, dass die vom Brennfleck im Mittel überstrichene Fläche pro Zeit konstant ist. Um letztendlich eine möglichst gleichmäßig tiefe Innenverglasung des gesamten Tiegels zu erreichen, sollte die Überlappung der einzelnen Spuren vorzugsweise zwischen 0 und 50% beson-

ders bevorzugt zwischen 10 und 30% liegen. Die Winkelgeschwindigkeit des Tiegels kann beim Sintern des Tiegelbodens auch über 0,7°/s liegen, wird jedoch nach oben dadurch begrenzt, das bevorzugt eine gleichmäßige Verglasungstiefe erreicht wird.

[0015] Es ist natürlich prinzipiell ebenso möglich, einen feststehenden SiO<sub>2</sub>-Grünkörpertiegel mittels eines rotierenden Laserstrahls analog zu bestrahlen oder sowohl Tiegel als auch Laserstrahl gleich oder gegengerichtet rotieren zu lassen, solange sich Tiegel und Laserstrahl relativ zu einander während des gesamten Sinterprozesses bewegen.

[0016] Unter einer Sinterung wird im Falle der vorliegenden Erfindung auch die Verglasung des Grünkörpers verstanden. Die Sinterung der Oberfläche des SiO<sub>2</sub>-Grünkörpers erfolgt bei Temperaturen zwischen 1000 und 2500°C, bevorzugt zwischen 1300 und 1800°C, besonders bevorzugt zwischen 1400 und 1600°C.

[0017] Dabei wird bevorzugt eine lokale Abtragung von SiO<sub>2</sub> durch Verdampfung vermieden.

[0018] Durch Wärmeleitung von der heißen Körperoberfläche in den Formkörper hinein kann bei Temperaturen über 1000°C eine teilweise bis vollständige Sinterung des SiO<sub>2</sub>-Formkörpers über die verglaste Innenschicht hinaus erreicht werden.

[0019] In einer bevorzugten Ausführungsform wird der zu sinternde bzw. zu verglassende SiO<sub>2</sub>-Grünkörpertiegel während des gesamten Prozesses unter reduziertem Druck bzw. Vakuum gehalten.

[0020] Wird unter reduziertem Druck gearbeitet, liegt der Druck dabei unterhalb des Normaldrucks von 1013,25 mbar, besonders bevorzugt zwischen 0,01 und 100 mbar, ganz besonders bevorzugt zwischen 0,01 und 1 mbar.

[0021] Bei einer Sinterung unter reduziertem Druck ist die benötigte Laserleistung um 0 bis 50 %, bevorzugt zwischen 10 und 30 % geringer, da die Kapselung der Probe in der Vakuumkammer einen geringeren Energieaustausch mit der Umgebung zur Folge hat.

[0022] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform kann auch unter Vakuum gearbeitet werden, um absolut blasenfreie Glasschichten zu erzeugen.

[0023] In einer weiteren Ausführungsform kann der zu sinternde SiO<sub>2</sub>-Grünkörpertiegel während des gesamten Prozesses unter einer Gasatmosphäre gehalten werden. Kann das Gas oder die Gase gut in dem geschmolzenen Glas diffundieren, führt dies zu einer deutlichen Reduzierung der Gasblasen. Als Gas eignet sich dabei besonders eine Heliumatmosphäre, da Helium besonders gut in geschmolzenem

Glas diffundieren kann. Natürlich ist auch eine Kombination von Gasatmosphäre und reduziertem Druck möglich. Besonders bevorzugt ist dabei eine reduzierte Heliumatmosphäre.

#### Ausführungsbeispiel

**[0024]** Im Folgenden wird die Erfindung anhand von zwei Beispielen näher beschrieben.

Beispiel 1: Herstellung eines 14" großen, offenporigen porösen amorphen  $\text{SiO}_2$ -Grünkörpers in Tiegelform

**[0025]** Die Herstellung erfolgte in Anlehnung an das in DE-A1-19943103 beschriebene Verfahren.

**[0026]** In bidestilliertes  $\text{H}_2\text{O}$  wurden unter Vakuum mit Hilfe eines kunststoffbeschichteten Mischers hochreines Fumed und Fused Silica homogen, blasenfrei und ohne Metallkontamination dispergiert. Die so hergestellte Dispersion wies einen Feststoffgehalt von 86 Gew.% auf (95% Fused und 5% Fumed Silica). Die Dispersion wurde mittels des in der keramischen Industrie weit verbreiteten Rollerverfahrens in einer kunststoffbeschichteten Außenform zu einem 14" Tiegel geformt. Nach einer Stunde Antrocknung bei einer Temperatur von  $80^\circ\text{C}$  wurde der Tiegel entformt und bei etwa  $90^\circ\text{C}$  innerhalb von 2 Stunden in einer Mikrowelle getrocknet. Der getrocknete offenporige Tiegel wies eine Dichte von ca.  $1,62\text{g/cm}^3$  und eine Wandstärke von 9 mm auf.

Beispiel 2: Innenseitige Verglasung des 14" Grünkörpertiegels aus Bsp. 1

**[0027]** Der 14" Grünkörpertiegel, wird mittels  $\text{CO}_2$ -Laser mit einer Strahlleistung zwischen 8 kW und 12 kW bestrahlt und von einem Sechssachsenroboter verfahren. Der Laser ist mit einer Teleskopoptik, die einen parallelen Laserstrahl mit einem Durchmesser zwischen 0,08 m und 0,12 m liefert, ausgestattet. Der Roboter wird über ein auf die Tiegelgeometrie angepasstes Programm gesteuert. Bei rotierendem Tiegel (Winkelgeschwindigkeit  $0,38^\circ/\text{s}$ ) wird innerhalb einer viertel Umdrehung der zunächst den Laserstrahl nicht tangierende Tiegel derart in den Laserstrahl gefahren, dass die Tiegelininnenseite vom Laserstrahl mit 90% seines Durchmessers bestrahlt wird. 10 % des Laserstrahls treffen den oberen Tiegeland oder verfehlen den Tiegel (siehe Fig. 1, Spur 1). Im Rest der Spur 1 wird nun der Tiegel mit diesem Abstand des Laserbrennflecks zum oberen Tiegeland vom Laser in einem Winkelbereich von  $270^\circ$  mit einer Winkelgeschwindigkeit von  $0,38^\circ/\text{s}$  überstrichen. Dann wird innerhalb eines Winkelbereichs von  $90^\circ$  die Position des Brennflecks von Spur 1 auf Spur 2 gewechselt. Folgend wird der Tiegel, mit konstantem Abstand des Laserbrennflecks zum oberen Tiegeland, vom Laser in einem Winkelbereich von  $270^\circ$

mit einer Winkelgeschwindigkeit von  $0,38^\circ/\text{s}$  überstrichen. Diese Prozedur setzt sich derart fort, dass in Form einer Schraube der Rest der Innenfläche vom Tiegeland zum Mittelpunkt des Tiegelbodens hin flächendeckend abgefahren wird. Rotationsgeschwindigkeit und Bewegung in einer Ebene, in der die Symmetrieachse des Tiegels liegt, werden hierbei so beschleunigt, dass die vom Brennfleck im Mittel überstrichene Fläche pro Zeit konstant ist.

**[0028]** Durch die Geometrie des Tiegels bedingt, trifft die Laserstrahlung während der Tiegelbearbeitung nicht unter einem konstanten Winkel auf die Körperoberfläche (siehe Fig. 1). Die Variation des Einfallwinkels als Prozessgröße wird durch die Prozessgröße Laserleistung so kompensiert, dass eine gleichmäßige Verglasung der Tiegelininnenseite erreicht wird.

**[0029]** Im gleichen Prozessschritt wird neben der Verglasung der TiegelinInnenfläche ein Ansintern des Scherben durch Wärmeleitung von der heißen Körperoberfläche durch den Scherben erreicht. Nach der Laserbearbeitung ist der  $\text{SiO}_2$ -Tiegel unter Beibehaltung seiner ursprünglichen Geometrie in einer Dicke von ca. 2 mm, von innen flächendeckend und rissfrei verglast und der Scherben angesintert. Der auftretende Schrumpf beim Verglasen verändert nicht die äußere Geometrie des Tiegels, sondern die Wandstärke und damit indirekt die innere Geometrie.

#### Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines rissfreien innenverglasten  $\text{SiO}_2$ -Tiegels bei dem ein amorpher offenporiger  $\text{SiO}_2$ -Grünkörpertiegel mittels eines Brennflecks eines  $\text{CO}_2$  Laserstrahls gesintert wird, dadurch gekennzeichnet, dass der Brennfleck sich während des gesamten Sinterns relativ zum Tiegel bewegt, wobei das Sintern am oberen Innenrand des  $\text{SiO}_2$ -Grünkörpertiegels mittels eines punktförmigen Brennflecks beginnt und sich unter Erweiterung des punktförmigen Brennflecks bis zum gewünschten Brennfleckgröße fortsetzt, wobei der Brennfleck den oberen Innenrand des  $\text{SiO}_2$ -Grünkörpertiegels solange überstreicht, bis der obere Innenrand vollständig verglast ist und der Brennfleck sich anschließend in den  $\text{SiO}_2$ -Grünkörpertiegel hinein bewegt.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Laserstrahl eine Leistung zwischen 3 kW und 20 kW, bevorzugt zwischen 10 kW und 20 kW besitzt und die Brennfleckgröße zwischen 2 cm und 20cm, bevorzugt zwischen 8 cm und 20 cm liegt.

3. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Bestrahlung mit einer Strahlungsleistungsdichte von 50 W bis 500 W pro Quadratcentimeter, besonders bevorzugt von 100 bis

200 W/cm<sup>2</sup> und ganz besonders bevorzugt von 130 bis 180 W/cm<sup>2</sup> erfolgt.

4. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der SiO<sub>2</sub>-Grünkörpertiegel flächendeckend bestrahlt wird.

5. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Aufweitung des Laserstrahls auf seine gewünschte Brennfleckgröße innerhalb einer Viertel bis einer ganzen Umdrehung des Grünkörpertiegels, bevorzugt innerhalb einer Viertel bis einer halben Umdrehung des Grünkörpertiegels, ganz besonders bevorzugt innerhalb einer viertel Umdrehung des Grünkörpertiegels erfolgt.

6. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass Bestrahlung der Tiegelinnenwand mit einer Winkelgeschwindigkeit 0,1°/s bis 0,7°/s erfolgt.

7. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass der SiO<sub>2</sub>-Grünkörpertiegel mit einem gleichbleibendem Abstand des Laserbrennflecks zum oberen Tiegelrand so lange gedreht wird, bis eine komplette Drehung (360°) des Tiegels erfolgt ist und anschließend in Form einer Schraube der Rest der Innenfläche des Tiegels, vom Tiegelrand kommend, zum Mittelpunkt des Tiegelbodens hin flächendeckend abgefahren wird, wobei sich der Brennfleck kontinuierlich in den SiO<sub>2</sub>-Grünkörpertiegel hineinbewegt.

8. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Sinterung des SiO<sub>2</sub>-Grünkörpers bei Temperaturen zwischen 1000 und 2500°C, bevorzugt zwischen 1300 und 1800°C, besonders bevorzugt zwischen 1400 und 1600°C erfolgt.

9. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder einem der Ansprüche 3 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass der SiO<sub>2</sub>-Grünkörpertiegel unter reduziertem Druck bzw. Vakuum gehalten wird.

10. Verfahren gemäß Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass der SiO<sub>2</sub>-Grünkörpertiegel zwischen 0,01 und 100 mbar, ganz besonders bevorzugt zwischen 0,01 und 1 mbar gehalten wird.

Es folgt ein Blatt Zeichnungen

Fig. 1: Laserstrahlspuren im 14" Tiegel

